

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM
21. DEZEMBER 1934

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr 607 341

KLASSE 22b GRUPPE 315

I 44091 IVa/22b

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 6. Dezember 1934

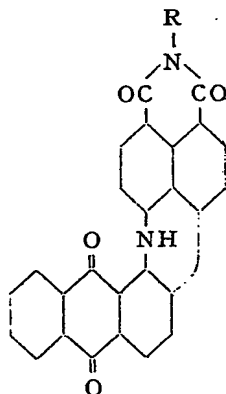
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt a. M.*)

Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen

Patentiert im Deutschen Reiche vom 27. März 1932 ab

Es wurde gefunden, daß neue wertvolle Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe erhalten werden, wenn man 4-(Anthrachinonylamino)-naphthalimide oder 4'-(Anthrachinonylamino)-1'-8'-naphthoylenarylimidazole oder deren Derivate oder Substitutionspro-

dukte mit schmelzenden Alkalien bei erhöhter Temperatur behandelt. Den aus den genannten Naphthalimiden erhältlichen Küpenfarbstoffen liegt z. B. folgende wahrscheinliche Konstitution zugrunde:



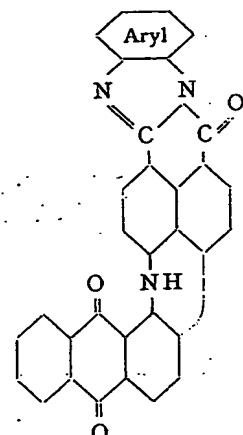
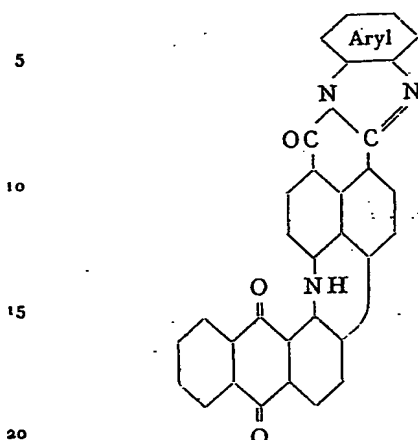
worin R einen beliebigen Rest darstellt.

*) Von dem Patentsucher sind als die Erfinder angegeben worden:

Dr. Arthur Wolfram in Frankfurt a. M.-Höchst,
Dr. Paul Nawiascky in Ludwigshafen a. Rh., Dr. Gerhard Langbein II in Hofheim, Taunus,
und Dr. Werner Elbs in Frankfurt a. M.-Höchst.

BEST AVAILABLE COPY

Den aus den genannten Naphthoylen-
arylimidazolen erhältlichen Küpenfarbstoffen liegen z. B. folgende wahrscheinliche Kon-
stitutionsformeln zugrunde:



Die als Ausgangsstoffe für obiges Ver-
fahren genannten Stoffe können beispiele-
weise derart erhalten werden, daß man die
Kondensationsprodukte aus 4-Halogen-1-8-
naphthalindicarbonsäureanhydriden und
Aminoanthrachinonen mit Ammoniak, Hydr-
azinen, primären Aminen oder mit aromati-
schen o-Diaminen umsetzt.

Beispiele

1. 27,7 Gewichtsteile 4-Bromnaphthal-
säureanhydrid werden in 300 Gewichtsteilen
Nitrobenzol mit 23 Gewichtsteilen α -Amino-
anthrachinon in üblicher Weise kondensiert.
Der erhaltene Körper kristallisiert in rot-
braunen Kristallen aus Chlornaphthalin und
schmilzt gegen 400°. Die Lösungsfarbe in
konzentrierter Schwefelsäure ist olivgrün.
10 Gewichtsteile des Reaktionsproduktes wer-
den mit 20 Gewichtsteilen o-Phenylendiamin
auf 230° erhitzt, wobei die Schmelze fest wird
unter Abscheidung des neuen Produktes.
Dieses stellt ebenfalls rotbraune Kristalle dar
und schmilzt bei etwa 373°. In konzentrierter
Schwefelsäure löst sich die Substanz rot. Das
Kondensationsprodukt mit o-Phenylendiamin
wird mit der 10fachen Menge Ätzkali ver-
schmolzen. Bei 230 bis 240° scheidet sich das
Reaktionsprodukt aus der Schmelze aus. Der
Farbstoff liegt erst in Form der Leukover-
bindung vor und wird am besten mit Luft
oxydiert. Nach dem Reinigen und Um-
kristallisieren aus organischen Lösungs-
mitteln erhält man einen grünen Farbstoff,
der aus rotvioletter Küpe auf Baumwolle
zieht. Nach dem Verhängen erhält man ein
schönes Grün.

2. Das Kondensationsprodukt aus 4-Brom-
1-8-naphthalindicarbonsäureanhydrid und

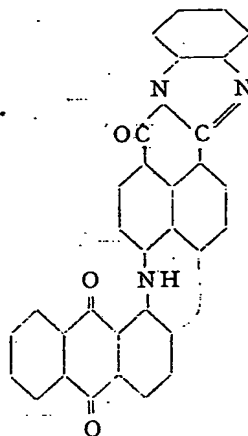
α -Aminoanthrachinon wird mit der 5fachen
Menge Anilin gekocht. Es entsteht
ein rotbraunes Kondensationsprodukt, das
sich rot in Schwefelsäure löst. Das Produkt
wird mit der 10fachen Menge Ätzkali und
einer Spur Alkohol verschmolzen. Bei 230°
scheidet sich der Farbstoff aus der Schmelze
aus. Es wird aufgearbeitet, wie in Beispiel 1
beschrieben. Der Körper färbt Baumwolle
aus roter Küpe in blaugrünen Tönen an.

3. 14 Gewichtsteile 4-Bromnaphthalsäure-
anhydrid werden mit 5,4 Gewichtsteilen
o-Phenylendiamin 4 Stunden in Eisessig ge-
kocht. Beim Kochen fällt das 4'-Brom-1'-8'-
naphthoylenbenzimidazol-1-2 in kleinen gel-
ben Flocken aus. Es hat einen Schmelzpunkt
von etwa 241 bis 243° und löst sich in Schwe-
felsäure mit gelber Farbe. Die Ausbeute be-
trägt etwa 90%. 10,5 Gewichtsteile des so
erhaltenen Benzimidazols der Naphthalsäure
werden mit 7 Gewichtsteilen α -Aminoanthra-
chinon in Nitrobenzol auf übliche Weise kon-
densiert und hierbei mit sehr guter Ausbeute
das bei 367 bis 368° schmelzende Kondensa-
tionsprodukt erhalten, das sich in Schwefel-
säure mit roter Farbe löst. 1 Gewichtsteil des
Kondensationsproduktes wird mit 10 Ge-
wichtsteilen Ätzkali verschmolzen. Bei 230
bis 240° findet die Farbstoffbildung statt. Der
Versuch wird aufgearbeitet, wie in Beispiel 1
beschrieben. Man erhält denselben grünen
Farbstoff, wie dort angegeben.

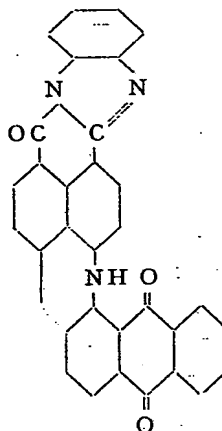
4. Das Zwischenprodukt 4'-Brom-1'-8'-
naphthoylenbenzimidazol vom Beispiel 3 läßt
sich beim Kristallisieren aus Chlorbenzol in
zwei isomere Körper trennen, von denen der
eine bei 223° schmilzt und in Chlorbenzol
leichter löslich ist, während der zweite in
Chlorbenzol schwerer löslich ist und bei 283°
schmilzt.

a) Die Verbindung vom F. 223° wird, wie in Beispiel 3 angegeben, mit α -Aminoanthrachinon kondensiert. Man erhält eine rotbraune kristalline Verbindung vom F. etwa 380°, die sich in konz. H_2SO_4 rot löst. In eine Schmelze von 10 Teilen Ätzkali und 1 Teil Alkohol trägt man bei 100° das so erhältliche Kondensationsprodukt ein, steigert die Temperatur auf 250° und verschmilzt 50 Minuten bei 250 bis 260°. Es bildet sich ein grüner Farbstoff, dessen Küpe rotviolette Farbe besitzt. Aus Nitrobenzol erhält man den Farbstoff in Nadeln kristallisiert, die bei 342 bis 343° schmelzen.

b) Aus dem Bromnaphthoylenbenzimidazol vom F. 283° erhält man in derselben Weise, wie unter Beispiel 3 beschrieben, mit α -Aminoanthrachinon ein rotbraunes kristallines Produkt, dessen F. bei etwa 400° liegt und dessen Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4 rot ist. Wird die so erhältliche Verbindung genau so verschmolzen, wie unter Beispiel 4a angegeben worden ist, so erhält man einen gelbgrünen Farbstoff, dessen Küpe violett ist und der aus Nitrobenzol in Nadelchen vom F. 363° kristallisiert. Es ist wahrscheinlich, daß der Farbstoff vom F. 342 bis 343°, der in Beispiel 4a beschrieben ist, folgende Konstitution besitzt:



während dem Farbstoff vom F. 363°, der in Beispiel 4b beschrieben ist, die Konstitution zu- geschrieben werden kann.



5. 14 Gewichtsteile 4-Bromnaphthalsäureanhydrid werden mit 7,5 Gewichtsteilen p-Chlor-o-phenylendiamin in 100 Gewichtsteilen Eisessig 1 Stunde zum Sieden erhitzt, heiß abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und der Rückstand gegebenenfalls noch mit verdünnter Natronlauge ausgekocht. Das

4'-Brom-1'-8'-naphthoxylenchlor-4-benzimidazol stellt ein gelbes kristallines Produkt vom F. 230° dar.

38,4 Gewichtsteile des Benzimidazols, 22,3 Gewichtsteile α -Aminoanthrachinon, 10 Gewichtsteile Kaliumacetat, 2 Gewichtsteile Kupferjodür werden in 400 Gewichtsteilen

Nitrobenzol 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Man saugt bei 100° ab, wäscht mit Nitrobenzol, Alkohol und Wasser und trocknet. Das in braunen Nadeln kristallisierte Kondensationsprodukt wird in guter Ausbeute erhalten.

10 Gewichtsteile des so erhältlichen Kondensationsproduktes werden bei 100° in ein Gemisch von 150 Gewichtsteilen Ätzkali und 15 Gewichtsteilen Alkohol eingetragen, und die Temperatur wird langsam bis 250 bis 260° gesteigert. Nach 15 Minuten wird die Schmelze mit Wasser zersetzt, mit Luft ausgeblasen, abgesaugt, neutral gewaschen und getrocknet. Das dunkelgrüne Schmelzprodukt färbt Baumwolle aus rotvioletter Küpe in gedeckten grünen Tönen an.

6. 14 Gewichtsteile 4-Bromnaphthalsäureanhydrid, 9 Gewichtsteile salzsaures o-o'-Diaminobenzidin, 10 Gewichtsteile Natriumacetat werden in 200 Gewichtsteilen Eisessig 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Man saugt heiß ab und wäscht mit Alkohol. Das erhaltene Di-(4'-brom-1'-8'-naphthoylenbenzimidazol) stellt ein rotbraunes, oberhalb 360° schmelzendes Pulver dar.

7 Gewichtsteile des Dibenzimidazols, 4,5 Gewichtsteile α -Aminoanthrachinon, 2 Gewichtsteile Kaliumacetat und 0,4 Gewichtsteile Kupferjodür werden in 100 Gewichtsteilen Nitrobenzol 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Bei 150° wird abgesaugt, mit Nitrobenzol, Alkohol und Wasser gewaschen. Das dunkelbraune Kondensationsprodukt wird in guter Ausbeute erhalten.

10 Gewichtsteile des so erhältlichen Kondensationsproduktes werden bei 100° C in ein Gemisch von 150 Gewichtsteilen Ätzkali und 15 Gewichtsteilen Alkohol eingetragen. Man erhitzt dann langsam auf 260 bis 270° und hält 1 Stunde bei dieser Temperatur. Die Aufarbeitung ist die gleiche wie unter Beispiel 5. Der erhaltene Farbstoff gibt auf Baumwolle ausgefärbt aus rotvioletter Küpe ein gelbstichiges Grün.

7. 4,4 Gewichtsteile 1-Aminoanthrachinon werden mit 6,2 Gewichtsteilen 4-Chlornaphthal-N-methylimid (erhältlich durch Erhitzen von 4-Chlornaphthalsäureanhydrid mit Mono-

methylamin, 5 Gewichtsteilen Pottasche, 0,2 Gewichtsteilen Kupferoxyd, 0,1 Gewichtsteil Kupferacetat, 50 Gewichtsteilen Naphthalin 12 Stunden zum Sieden erhitzt.

Die Schmelze wird etwas abgekühlt und mit 150 Gewichtsteilen Butylalkohol verdünnt. Man saugt heiß ab und erhält ein rotbraunes Kristallpulver, das sich in konz. H₂SO₄ karminrot löst.

1 Gewichtsteil des so erhältlichen Kondensationsproduktes wird mit 5 Gewichtsteilen Kaliumhydroxyd bei 250 bis 260° verschmolzen, vorteilhaft ohne Alkoholzusatz. Man erhält einen Küpenfarbstoff, der aus violetter Küpe die Faser grauoliv färbt.

8. In 600 Gewichtsteile Nitrobenzol werden 70 Gewichtsteile 4'-Brom-1'-8'-naphthoylenbenzimidazol mit 51 Gewichtsteilen 1-Amino-4-methoxyanthrachinon, 18 Gewichtsteilen Kaliumacetat und 3,6 Gewichtsteilen Kupferjodür eingetragen und unter Rühren 5 Stunden zum Sieden des Lösungsmittels erhitzt. Nach dem Erkalten erhält man das Kondensationsprodukt in Form von braunroten Kristallen, die mit Alkohol gewaschen und getrocknet werden.

10 Gewichtsteile dieser neuen Verbindung werden bei 100° in ein Gemisch von 150 Gewichtsteilen Ätzkali und 20 Gewichtsteilen Alkohol eingetragen. Die Schmelze wird langsam stärker erhitzt. Man hält die Temperatur etwa ¾ Stunde auf 240 bis 250°, gibt die abgekühlte Schmelze auf Wasser, küpft den ganzen Rückstand aus, filtriert und erhält den Farbstoff durch Ausblasen. Der Farbstoff gibt eine rote Küpe und liefert auf Baumwolle ein schönes Grün.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe, dadurch gekennzeichnet, daß man 4-(Anthrachinonylamino)-naphthalimide oder 4'-(Anthrachinonylamino)-1'-8'-naphthoylenarylimidazole oder deren Derivate oder Substitutionsprodukte mit schmelzenden Alkalien bei erhöhter Temperatur behandelt.